

30.08.00

日本特許庁

E K U

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月 2日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第248349号

出願人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

10/069900

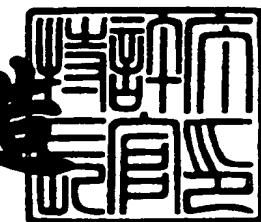


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3080827

【書類名】 特許願
【整理番号】 2033710090
【提出日】 平成11年 9月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/00
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 行天 久朗
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 酒井 修
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 羽藤 一仁
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 新倉 順二
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 小原 英夫
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式
会社内
【氏名】 西田 和史

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導性高分子電解質層を挟んだ一対のガス拡散電極と、前記ガス拡散電極を挟んだ一対の導電性ガス流路板とを少なくとも具備した燃料電池において、前記導電性ガス流路板は、前記ガス拡散電極との接触箇所の少なくとも一部分に導電性粒子を分散した導電性樹脂層を形成した金属よりなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 導電性樹脂層に塩基性有機物を配置したことを特徴とする請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 導電性粒子は、ガラス状カーボンまたは $100\text{ m}^2/\text{g}$ を越えない比表面積のカーボン粉末を有することを特徴とする請求項1、または2記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 導電性ガス流路板を構成する下地金属と導電性樹脂層の間に、Zn, Sn, Al, Cr化合物, Mo化合物およびW化合物から選ばれる少なくとも1種の金属もしくは金属化合物を含む層を配置したことを特徴とする請求項1、2または3記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、民生用コジェネレーションや移動体用の発電器として有用な燃料電池、特に高分子電解質を用いた高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤ガスとをガス拡散電極で電気化学的に反応させ、電気と熱を同時に供給するものである。燃料電池には用いる電解質の種類によりいくつかのタイプがある。電解質に高分子を用いた高分子電解質型燃料電池は、例えば $-\text{CF}_2-$ を骨格として、スルホン酸を側鎖の末端に導入した高分子電解質膜に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分

とする電極反応層を密着し、さらにこの外面に、ガス通気性と導電性を兼ね備えた一対の電極基材を配置した構成とする。そして、この外側には、電極反応層と電解質との接合体を機械的に固定するとともに、隣接する接合体を互いに電気的に直列に接続するための導電性のセパレータ板を配置する。セパレータ板には、電極に反応ガスを供給し、水素と酸素との反応で生成した水や余剰ガスを運ぶためのガス流路を形成する。ガス流路や電極の周囲にはガスケットやシール剤などのシール部材を配置し、反応ガスが直接混合することや外部へ漏逸するのを防止する。

【0003】

これを発電装置として用いるときは出力電圧を高めるため、高分子電解質層、ガス拡散電極層、セパレータ板、ガス流路などからできた単セルを複数個積層するのが通例である。それぞれのガス流路は、マニホールドを通じて外部から水素などの燃料ガスと空気とを供給する構成する。電極反応層で発生した電流は電極基材で集電され、セパレータ板を経て外部に取り出す。セパレータ板には、導電性があり、ガス気密性と耐食性を兼ね備えたカーボン材料を用いることが多い。しかし、成形加工性・低コスト性に加え、セパレータの薄型化が容易であるという観点からステンレスなどの金属材料を用いたセパレータも検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

金属セパレーターは、長時間に渡り高加温ガスにさらされるために強い耐食性が必要で、しかも電極との接触抵抗を抑制することが電池の発電効率を高くするためにも重要となる。例えば、ステンレスによる金属セパレータは、表面に形成された主として酸化クロムからなる不動態被膜によって耐食性を保持している。しかし、比較的厚い不動態被膜が安定に形成されているときは、不動態被膜が電気抵抗となって接触抵抗が増大し、高い電池性能を得ることができなかった。逆に不動態被膜が不安定な条件では腐食電流が大きくなり、溶出した金属イオンによって電極・電解質がダメージを受け、電池性能が低下していた。

【0005】

また、金属表面を金などの耐食性金属を化学メッキや蒸着などによってコート

する方法も検討されているが、低コスト化は困難であった。また、セルロースやポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂をバインダーにしたカーボンペーストの塗工による表面被膜形成も耐久性に課題があった。

【0006】

そこで、接触部分の表面形状を工夫したり、接触部分に硬度の高い導電性粉末を配することによって、金属セバレータ表面の耐食性を保持する被膜を貫いて導電パスを確保し、比較的低コストで高耐食性と接触導電性を確保する方法も提案されているが、長時間運転中に溶出する金属イオンによる性能低下は避けがたかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

これらの課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、イオン伝導性高分子電解質層を挟んだ一対のガス拡散電極と、前記ガス拡散電極を挟んだ一対の導電性ガス流路板とを少なくとも具備した燃料電池において、前記導電性ガス流路板は、前記ガス拡散電極との接触箇所の少なくとも一部分に導電性粒子を分散した導電性樹脂層を形成した金属よりなることを特徴とする。

【0008】

このとき、導電性撥水性層に塩基性有機物を配置したことが有効である。

【0009】

また、導電性粒子は、ガラス状カーボンまたは $100\text{ m}^2/\text{g}$ を越えない比表面積のカーボン粉末を有することが望ましい。

【0010】

また、導電性ガス流路板を構成する下地金属と導電性樹脂層の間に、Zn, Sn, Al, Cr化合物, Mo化合物, W化合物から選ばれる少なくとも1種の金属もしくは金属化合物を含む層を配置したことが有効である。

【0011】

【発明の実施の形態】

高分子電解質型燃料電池は電解質膜の導電性を保持するため、供給ガスを加湿する必要がある。しかも、空気極では電池反応によって水が生成する。したがつ

て金属セパレータとガス拡散電極の電気的接触点では、電池の運転状態で水蒸気が凝縮していると考えられる。凝縮した水蒸気には炭酸ガスや各種の不純物イオンが溶解してイオン導電性が高くなる。その結果金属セパレータの腐食が促進される。本発明はカーボン粉末などの導電性粒子を、撥水性や塩基性を有する樹脂中に分散した導電性樹脂層を金属セパレータ表面に構成した。

【0012】

撥水性の樹脂を用いると、イオン導電性を有する凝縮水が、樹脂層の撥水性のため金属表面に到達しにくいので、樹脂層のピンホールを経由して凝縮水が金属セパレータに接することによる腐食を抑制できる。一方、ステンレスなどの耐食性合金は、表面に酸化物不働態被膜が形成されることで、耐食性が維持される。この不働態被膜の安定性は雰囲気のpHによって左右され、酸性雰囲気では腐食電流が増えて溶出イオン量が多くなる。このような腐食によって生成した金属イオンは水素イオンを置換する形で電解質膜中に入り、電解質膜の水素イオン電導度を低下させる。また、電解質膜の含水率を低下させたり、白金触媒の触媒能を低下させたりすると考えられている。

【0013】

その結果、長期の電池運転中に電池性能が低下する。そこで、金属セパレータの表面に塩基性の樹脂を配置すると、金属セパレータの表面のpHが高くなるので不働態被膜が安定化され、電池運転中、長期にわたって金属イオンの溶出が抑制される。同時に下地の金属表面にZn, Sn, Alなど下地金属よりイオン化傾向の大きい金属を配することで、下地金属の溶出が抑制される。また、CrやMo, Wの酸化物や水酸化物の被膜を形成することによっても同様に下地金属の溶出が抑制される。

【0014】

一方、導電性粒子を分散した樹脂層に高い電気導電性を付与するためには、十分な量の導電性粉末を混入しなければならない。しかしながら下地金属の表面で生成した金属イオンは樹脂と導電性粒子表面との界面を拡散して金属セパレータの外部へ溶出するので混入する導電性粉末の比表面積は小さい方が望ましい。さらに、高耐食性で導電性の粉末としてカーボン粉末を用いた場合には層状黒鉛（

グラファイト) よりガラス状カーボンの方が勝っている。層状黒鉛では金属イオンが原子層間を拡散して外部へ溶出すると考えられるからである。実際にはより導電性に優れた層状黒鉛とガラス状カーボンなどの非晶質カーボンを混合することによって導電性と耐食性(金属イオンの溶出抑制)のバランスを取るのがよい。

【0015】

【実施例】

本発明は、金属部材の電気接点を介して外部に電力を取り出す発電装置に対して本質的に有効なものと考えられるが、接触面の電流密度が大きいことから、ジユール損の発電効率へ及ぼす影響が大きい燃料電池、特に固体高分子型燃料電池へ適用した例で具体的に説明する。

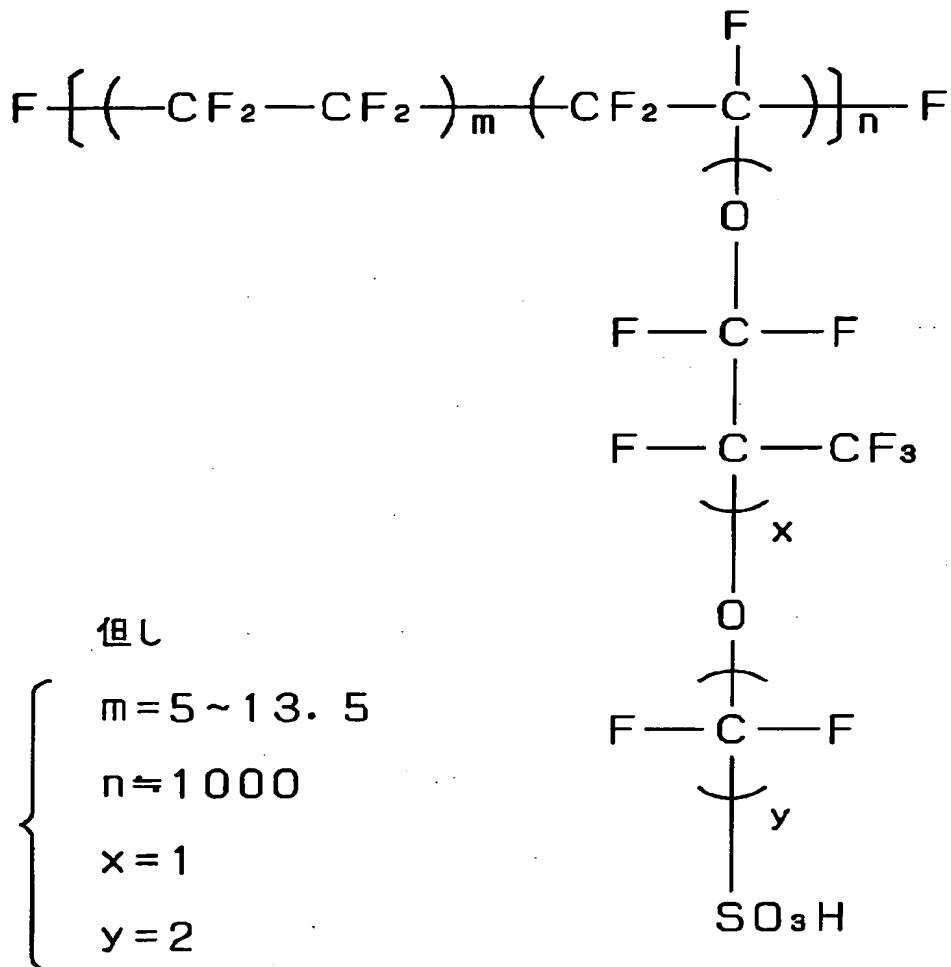
【0016】

(実施例1)

アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約30Åの白金粒子を25重量%担持したものを反応電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた溶液に、(化1)で示したパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスページョン溶液を混合し、ペースト状にした。

【0017】

【化1】



【0018】

次に、ガス拡散電極となる厚さ300ミクロンのカーボンペーパーの片面に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の水性ディスパージョンによって撥水処理したカーボン粉末層を塗布し、乾燥した後、前記の触媒ペーストを塗布し、電極反応層を形成した。一对のガス拡散電極を、電解質膜を挟んで電極反応層を内側にして110℃で30秒間ホットプレスし、電解質・電極接合体(MEA)を作製した。このガス拡散層としてはカーボンペーパーの他にも、可撓性を有する素材としてカーボン繊維を織ったカーボンクロス、さらにはカーボン繊維とカーボン粉末を混合し有機バインダーを加えて成型したカーボンフェルトを用いて

もよい。

【0019】

セパレータ板はステンレス材（SUS316）で作成した。活物質となる水素ガスと空気を電極に供給し、生成した水蒸気やドレンガスを排出するガス流路溝を、セパレータ板のガス拡散電極と接する面に設けた。MEAの周囲にガスシール材となるシリコンゴム製のガスケットを配し、一対のセパレータ板で挟んで単電池を構成した。電解質層と電極からなる電気発生部で発生した電気は、金属セパレータとガス拡散電極の接触面を介して、金属セパレータ板から外部へ取り出すことができる。実際にはこのような単電池と冷却水などの冷媒を流す冷却セルをセパレータを介して複数個積層した積層電池として用いるが、本実施例では単セルでの例を示して、本発明の燃料電池用金属セパレータ板の有用性を説明する。

【0020】

金属セパレータの表面に配置する樹脂層は、フロロエラストマーを樹脂バインダーとして用いた。鱗状黒鉛にフロロエラストマーとメチルエチルケトンとを加え、遊星ボールミルによって混練し、導電性ペーストを得た。この導電性ペーストをセパレータ板となるステンレス板に塗工・乾燥させた。また、鱗状黒鉛にフルオロエチレンとフルオロプロピレンの共重合体の水性ディスパージョンを加えながら混練し、一部分水分を蒸発させて得た導電性ペーストをステンレス板上に厚膜形成した。

【0021】

図1に本発明のステンレスセパレータ表面の断面を表した。図1では、ステンレス基材（SUS316）1の表面に、撥水性樹脂層2を形成した。樹脂層の導電性を確保するため、導電性粒子3として鱗状黒鉛を分散した。導電性粒子3は相互に接触、もしくは電気的導電性を有する程度に接近して構成した。ガス拡散電極4を構成するカーボン纖維5を、金属セパレータの通電表面6で導電性粒子3と接触させた。撥水性樹脂層5にピンホール7が空いている場合でも、凝縮水8は撥水性樹脂層5の撥水性のためにステンレス基材に接触することは少ない。

【0022】

比較のため、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂を樹脂バインダーとし、これに溶媒と鱗状黒煙を加えた導電性ペーストを用いて、セパレータ板の表面層を作成した。

【0023】

ステンレス板上に形成した導電性樹脂層の撥水性を調べるために水の接触角を計ると、最も接触角が大きいのはフルオロエチレン（T F E）とフルオロプロピレン（H F P）の共重合体で、フロロエラストマー、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂の順番に接触角が小さくなっていた。これら4種類のステンレス製金属セパレータを用いて高分子電解質型燃料電池を組立て、電池試験を行った。電極面積は 25 cm^2 (5 cm角)、電極触媒としては空気極側、水素極側ともにPt 0.3 mg/cm²塗工し、電解質膜にはナフィオン112を用いた。

【0024】

図2に、電流密度 0.5 A/cm^2 で耐久試験を行ったときの電池性能の変化を表した。アクリル樹脂やポリ塩化ビニルを樹脂層のバインダーに用いた電池では運転開始後、短時間で性能が低下したのに対し、フロロエラストマーやフッ素樹脂を用いた電池では、初期性能はやや低いものの、100時間後も著しい性能低下は認められなかった。特にフルオロエチレンとフルオロプロピレンの共重合体の電池は200時間後も性能低下は少なかった。したがって、金属セパレータの通電表面に形成する導電性樹脂層の接触角が大きいほど耐久性が高く、その効果は、特にフッ素系樹脂で著しいことがわかった。

【0025】

(実施例2)

金属セパレータの腐食を抑制し、金属イオンの溶出と電池性能の低下を抑制する手段として、塩基性の樹脂を用いた実施例を説明する。導電性粒子として鱗状黒鉛を用い、樹脂バインダーとしてポリアミドイミド樹脂、溶媒としてセロソルブアセテートを用いて導電性ペーストを調整した。このペーストを用いて、ステンレスセパレータの表面に導電性樹脂層を構成した。この導電性樹脂層の厚みは約 $50 \mu\text{m}$ とした。

【0026】

実施例1と同じ電池の耐久試験を行った結果、電流密度 $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ では初期の電圧は若干低くなるものの、耐久性は、図2に示したアクリル樹脂やポリ塩化ビニルを樹脂層のバインダーに用いた電池に比べて大きく改善されていることがわかった。初期の電圧が低くなるのはアクリル樹脂やポリ塩化ビニルを用いた樹脂層より導電性が低くなるためと考えられるが、導電性粒子の種類、分量、構成法などの最適化を図ることによって改善できる。

【0027】

樹脂を構成する高分子材料中にアミド構造があると、窒素原子にある電子対の影響で隣接する金属表面の酸化被膜が安定化され、その結果耐食性が向上したものと考えられる。金属表面に接触して耐食性を高める樹脂としてはアミノ基など塩基性を付与する構造があればよい。また、実施例1、2とも導電性粒子として鱗状黒鉛を用いたが、チタン微粉末、酸化ルテニウム、窒化チタン、チタンカーバイトなどある程度の耐食性を有する金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物からなる粒子も有効であった。

【0028】

(実施例3)

実施例2では、フルオロエチレンとフルオロプロピレンの共重合体を用いた電池においても、500時間以上運転すると出力電圧が初期に比べて10%以上低下していた。そこで次に導電性粒子を鱗状黒鉛に代えてガラス状カーボンを平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度に粉碎して用いた。また、比表面積の異なるアセチレンブラックを導電性粒子に用いた金属セバレータを構成部材とした電池を作成した。

【0029】

実施例1と同じ電池試験を行った結果、ガラス状カーボンを用いた電池では運転開始後500時間経過しても、電圧低下は3%未満に抑えられることがわかった。しかし、鱗状黒鉛に比べて導電性が低いため出力電圧自体はあまり高くなかった。また、アセチレンブラックを用いた電池の試験でも比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ より小さければ耐久性が改善されることがわかった。あまり比表面積が大きくなると逆に耐久性が低下した。

【0030】

以上の構成のほか、いろいろなカーボン粉末を混合して用いることによって、導電性を維持しながら耐久性も確保できるものと考えられる。

【0031】

これらの実施例ではセパレータに用いる金属としてSUS316を使用した。表面の不働態被膜が原因の接触抵抗の増大による電池性能の低下を小さくするために、導電性樹脂層を形成する前に金属表面の酸化被膜を予め除去しておいた方がよい。ステンレス以外の金属、例えば炭素鋼などを用いた場合でも耐久性の改善効果は高いと考えられる。また、アルミニウムなどの加工が容易であるが耐食性に難があった金属材料についても適応できる。

【0032】

(実施例4)

さらなる耐久性の改善を目的として、セパレータを構成する金属基材の表面に耐久性を高める種々の金属層を形成した。まず、炭素鋼の表面に数ミクロンの厚みでZn, Sn, Alを塗布し、フルオロエチレンとフルオロプロピレンの共重合体を用いた導電性樹脂層、あるいは塩基性の樹脂を用いた導電性樹脂層を形成した。同様に炭素鋼の上にクロム酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物をスパッタリング法によって形成し、その上に導電性樹脂層を形成した。これらの導電性樹脂層に分散させる導電性粒子としては、ガラス状カーボンを平均粒径20μm程度に粉碎したものを用いた。これらの表面処理を施した金属セパレータを用いて電池を作成し、実施例1と同じ耐久試験を行った。

【0033】

その結果は、いずれの電池も運転開始後500時間経過後の出力低下を、2%程度に抑えることが出来た。しかしながらAlや各種の酸化物層を形成した金属セパレータを用いた電池は、初期特性自体が若干低かった。この原因は、酸化物層が加わることによる導電性の低下に起因する。耐久性を高めるために形成する金属層や酸化物層の厚みや形状を改善することにより、初期特性をある程度維持したままで耐久性を改善できる。

【0034】

本実施例に示す構造の有用性を検討するため、さらにポリ塩化ビニルなどの撥

水性や塩基性の低い樹脂バインダーを用いて実験を行った。その結果、セパレータを構成する金属基材と導電性樹脂層の間に、金属層や酸化物層を形成すると導電性樹脂層の撥水性や塩基性が低い場合でもその耐久性が改善されることがわかった。

【0035】

さらに実施例1～4を通じて導電性樹脂層に分散させる導電性粒子の粒径と電池耐久性との関係についてガラス状カーボン粒子を用いて調べた。ガラス状カーボンをボールミルにて粉碎し、平均粒径5, 10, 25, 50 μm の粉末を得て導電性樹脂層に分散させ電池を構成し、耐久試験を行った。その結果、ガラス状カーボン粒子の粒径が小さいほど、また樹脂層への分散混入量が多いほど電池初期性能が高く、粒径が大きく分散混入量が少ないほど耐久性が高いことがわかった。

【0036】

【発明の効果】

本発明によると、燃料電池の接触抵抗の増大や腐食による出力低下を長期間にわたって抑制することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施例におけるセパレータ表面の断面を示した模式図

【図2】

本発明の他の実施例で作成した電池の耐久試験の結果を表す図

【符号の説明】

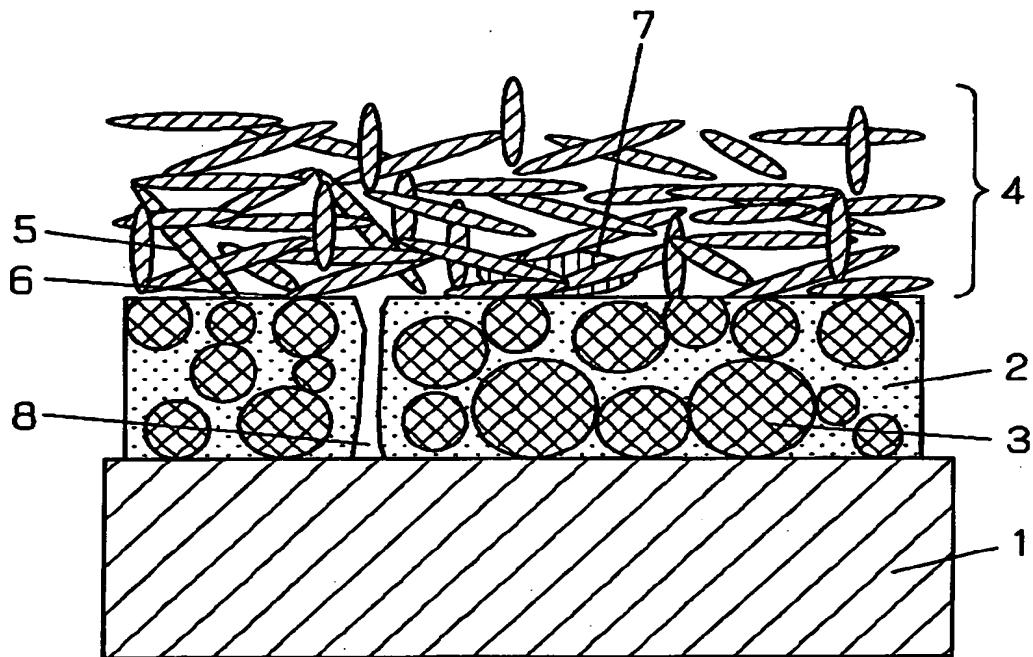
- 1 ステンレス基材
- 2 撥水性樹脂層
- 3 導電性粒子
- 4 ガス拡散電極
- 5 カーボン纖維
- 6 金属セパレータの通電表面
- 7 ピンホール

特平11-248349

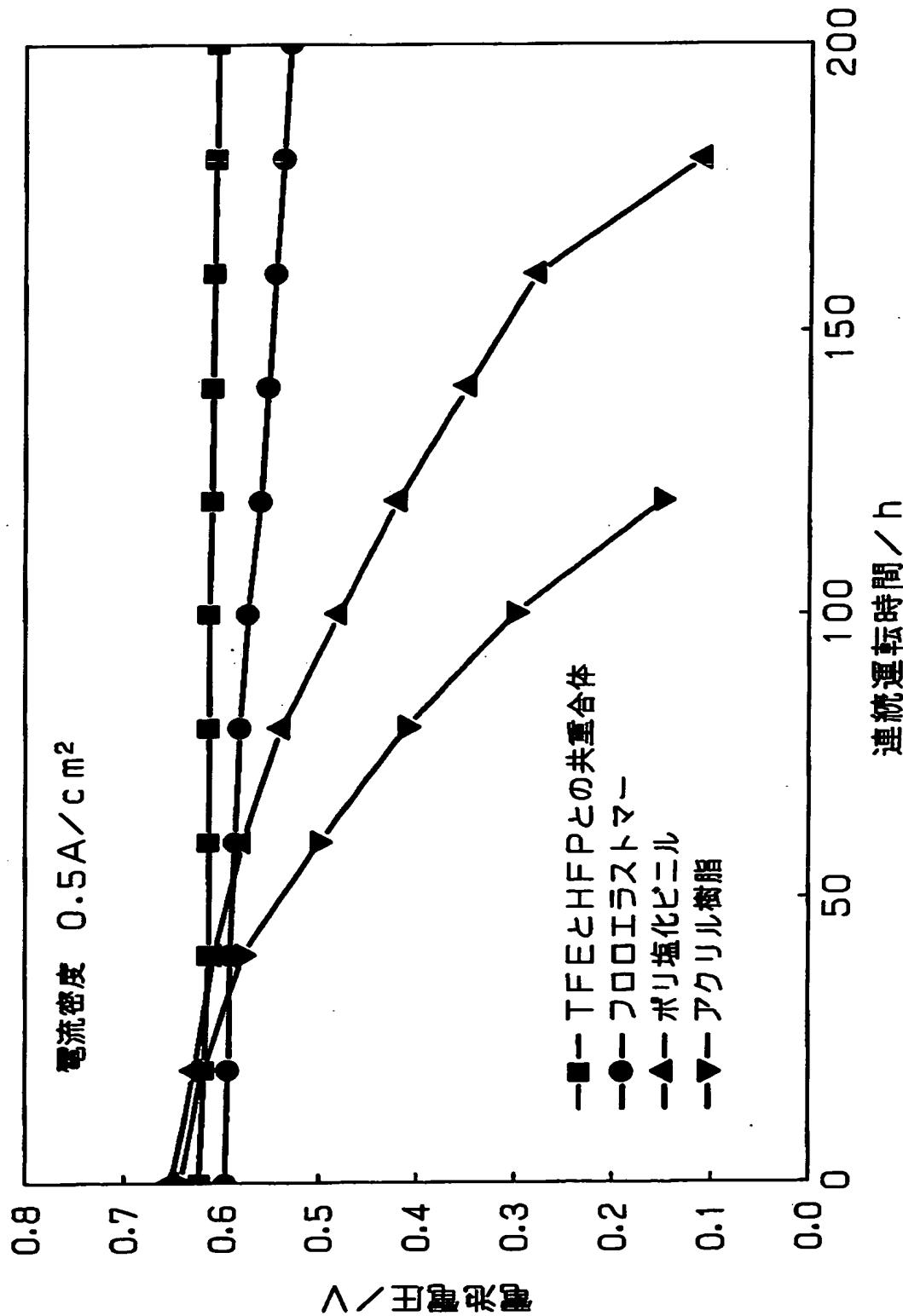
8 凝縮水

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属セパレータ板を用いた燃料電池は、セパレータ板と電極との接触抵抗や金属セパレータから溶出した金属イオンによって性能が低下した。金メッキなどを施すことで性能の低下は抑えられるがコストが大きくなっていた。

【解決手段】 セパレータ板を構成する金属基材表面に、撥水性や塩基性の高い樹脂をバインダーにしてカーボンなどの導電性粒子を分散させる。これにより、ガス拡散電極とセパレータ板との接触抵抗の増大を抑制しつつ、金属の腐食による金属イオンの溶出を低減することで耐久性を確保する。撥水性の高い樹脂では凝縮水のメニスカスができないこと、また塩基性の樹脂では接合する金属の酸化物被膜を安定化するので金属の腐食が抑制できる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

